Otázka: Heterocykly

Předmět: Chemie

Přidal(a): Mlok

CHARAKTERISTIKA (HC)

- Přírodní sloučeniny, které v cyklickém řetězci obsahují kromě C i jeden nebo více atomů jiných prvků tzv. **heteroatom** (O, S, N) = vícevazné atomy prvků s volnými páry
- nejstabilnější jsou s 5-ti či 6-ti četným kruhem
- velmi často aromatický charakter
- dusíkaté heterocykly

VÝSKYT

- Součástí přírodních sloučenin, samotné se nevyskytují
- Některé jsou základem složitých struktur
  jak v živočišných tak v rostlinných organismech
- Tvoří **2/3** všech organických látek
  Sachridy, aminokyseliny, barviva, alkaloidy, vitamíny
- **Významným zdrojem je ropa**

Názvosloví

- **Hantzsch-Widmanovo názvosloví, 2.substituční názvosloví**
- **triviální názvy:**
- číslicí se **udává poloha substituentů** a charakt. skupin. **číslování začíná vždy o heteroatomů**.
- Má-li HS dva nebo více heteroatomů, číslujeme tak, aby atomy měly **nejnižší čísla.** Jsou-

li zastoupeny **různé heteroatomy**, nejnižší číslo má ten,který **má vyšší číslo sk**. a vyšší elektroneg v PS **= pravidlo O,S,N**

Triviální názvosloví přehled

furan; tetrahydrofuran; thiofen; thiazol

pyrrol; pyrazol; imidazol; pyrrolidin

pyran; pyridin; piperidin; pyridazin; pyrazin; pyrimidin

chinolin; izochinolin; indol; purin

Chemické vlastnosti

- Afinita k elektrofilním činidlům(mají
- Stálost vůči oxidaci
- Splňují podmínky aromatického systému
- Se zvětšující se elektronegativitou heteroatomu klesá aromatický charakter
- Mají aromatický charakter – velmi stálé
- Podobné vlastnosti jako areny – heteroareny
- Hlavní reakcí je **elektrofilní substituce,**
- Může probíhat (za přít. katal.) i **adice**

Rozdělení HS

- Pětičetné hetrocykly s jedním heteroatomem
- Pětičetné hetrocykly s více heteroatomy
- Šestičetné hetrocykly s jedním heteroatomem
- Šestitičetné hetrocykly s více heteroatomy
- Kondenzované heterocykly

Aromatický charakter furanu, thiofenu a pyrrolu:

- Atomy jsou uspoř. v rovině pětičlenného kruhu.
- Do konjugace s elektrony vazeb π je zapojen
- **i volný el. pár heteroatomu**. (4n+2 – Huckelovo pravidlo)
- Vytvoří se π elektronový sextet (podobně jako u benzenu), který stabilizuje HC
- Nejvýraznější **aromatické vlastnosti** má thiofen, který se nejvíce podobá benzenu (nejm.elneg.- nejsnadněji zapojuje el.pár) elektronegativita je schopnost přitahovat elektrony

- **Srovnání aromaticity:**

thiofen (nejstálejší) **˃ pyrrol ˃ furan**

- **Srovnání snadnosti elektrofilní substituce:**

furan˃ pyrrol ˃ thiofen

(furan má nejvíce posun elektronů do polohy 2,5 v důsledku vys. elneg. O)

- **Nejsnadněji substituce do polohy 2,5**

Reakce

- **ADICE jen pomocí katalyzátoru**
  (ruší se stab. arom. systém)**,** nejsnadněji probíhá u furanu (nejméně stabilní) př. **Hydrogenace furanu**
- **Hydrogenace pyrrolu**

- **Elektrofilní substituce**

- **Nitrace**

- **Sulfonace 2H2SO4**

Zástupci

- **Pyrrol**

- bezbarvá kapalina, nepříjemně páchne (po chloroformu), ve vodě málo rozpustná, toxická, na vzduchu hnědne, tv = 130°C
- vyskytuje se v černouhelném dehtu, ropě, v produktech suché destilace kostí a rohoviny
- zákl. stavební jednotka **tetrapyrrolových barviv**, jejichž základem je **porfin** (zbystřete pozornost – pz)
- *hemoglobin, chlorofyl, myoglobin* (červené barvivo svalů)*, bilirubin, vitamin* B_{12}

- **porfin** je tvořen čtyřmi pyrrolovými kruhy spojenými methynovými skupinami
  - -cyklický = chlorofyl (Mg^{2+}), hemoglobin (Fe^{2+})
  - Kov je uprostřed cyklu – vziká koordinačně kovalentní vazba mezi kovem a dusíky (2 kovalentní, 2 kk vazby)
  - -lineární = bilirubin a biliverdin (žlučová barviva

Cyklická tetrapyrrolová barviva:

Obsahují uprostřed kovalentně vázaný kation kovu:

- **Železnatý kation** – červená barviva hemoglobiny a myoglobiny (zajišťují transport kyslíku v těle, krevní barviva), cytochromy (účastní se transportu elektronů v dýchacím řetezci)
- **Měďnatý kation** – modré barvivo hemocyanin (krevní barvivo měkkýšů, transportuje kyslík)
- **Hořečnatý kation** – zelené barvivo chlorofyl (zajišťuje průběh fotosyntézy)
- **Kobaltnatý kation** – růžový kobalamin – vitamin B_{12}

Acyklická tetrapyrrolová barviva

- Vznikají rozpadem porfinového jádra a přechodem na lineární tetrapyrrol. Dobře demonstrovatelný je tento jev na rozpadu molekul hemoglobinu v odumřelých červených krvinkách. Bílkovina globin spolu s železem je použita pro stavbu nového hemoglobinu a zbytek otevřeného porfinového jádra je vyloučen jako žlučové barvivo bilirubin.
- Další deriváty pyrolu – prolin (AK)

- **Furan**
  - bezbarvá, těkavá ve vodě nerozpustná kapalina, zapáchá podobně jako chloroform, teplota varu 32°C
  - je základem cyklických forem sacharidů nazývaných **furanózy**
  - významná je katalytická hydrogenace furanu za vzniku **tetrahydrofuranu**, který se používá jako rozpouštědlo a k výrobě kyseliny adipové

- THIOFEN
  - bezbarvá, ve vodě nerozpustná kapalina, slabý bezenový zápach, teplota varu 84°C, podobná benzenu
  - ve formě *tetrahydrothiofenu* je stavební jednotkou **biotinu (vitaminu H, B7,** ovlivňuje kůži a její deriváty)
  - používá se k výrobě léčiv a polymerů

- Pyrazol – součástí struktury léčiv, jako např. acilpyrinu, který se užívá na snižování horečky

- Imidazol – (důležitější), je polohový izomer pyrazolu. Jeho derivátem je **histamin,** který rozšiřuje cévy a tím snižuje krevní tlak. Má podíl na vzniku alergických reakcí, nachází se v kůži a plicích. Imidazol je bílá, krystalická látka. Je součástí purinu

- Thiazol – je páchnoucí kapalina, která je součástí léčiv (např. **penicilinu**) nebo vitamínů (jeho derivátem je thiamin neboli **vitamín B1, aneurin**). Derivátem thiazolu je **luciferin**, který oxidací světélkuje, nachází se v tělech světlušek, medúz či plžů.

Šestičetné HC s jedním HA

Základními zástupci této skupiny látek jsou **pyridin** a vzájemně izomerní **2H-pyran** a **4H-pyran**.

- Velmi stálé, mají aromatický charakter
- Do konjugace se **nezapojuje** volný el. pár
- Nestabilnější pyridin
- Reakce:
    - a, adice (pomocí katal.)
    - b, elektrofilní substituce do polohy 3,3´
    - c, rekce s kyselinami, mají zásaditý
        - charakter→ obdoba amonných solí protože volný e pár není součástí konjugovaného systému
- Hydrogenace
- Elektrofilní substituce na pyridinu – probíhá obtížně do polohy 3, 3´
- Volný elektronový pár na N => Bazický charakter (zásaditost) => * tzv. pyridiniové soli (obdoba amoniových solí)

Pyridin

- struktura podobná benzenu, velmi stabilní
- volný pár na N není v konjugaci s π-elektrony v kruhu → může být poskytován k reakcím → dobře reaguje
- chová se jako zásada (viz reakce s HCl)
- bezbarvá, zásaditá jedovatá kapalina, rozpustná ve vodě, s charakteristickým zápachem, teplota varu 115°C
- vyskytuje se v černouhelném dehtu

- využívá se jako rozpouštědlo, denaturační přísada k ethanolu

- **Deriváty pyridinu**

kyselina nikotinová – vitamin B_3 (niacin, vitamin PP = antipelagrický vitamin), vzniká biochemickými procesy v organismu, využívá se při výrobě léků

nikotinamid (amid kyseliny nikotinové) – součást **koenzymů NAD a NADP**, které se účastní oxidačně-redukčních pochodů v živých organismech

Pyran

- může tvořit dva velmi nestálé izomery: **2H-pyran**, **4H-pyran** (viz. výše)
- **deriváty pyranu: *tetrahydropyran***
- podstata cyklických forem sacharidů nazývaných **pyranózy**
- od jeho benzoderivátu odvozujeme ***vitamin E (tokoferol)*** a přírodní barviva ***anthokyany***

Šestičetné se 2 heteroatomy

Pyrimidin

- od jeho struktury se odvozují dusíkaté báze, které se podílejí na stavbě nukleových
- kyselin (DNA, RNA), ***pyrimidinové báze:* cytosin, thymin** (pouze DNA), **uracil** (pouze v RNA)
- cytosin; uracil; thymin

Kondenzované HC

- **Purin**
- je tvořen pyrimidinovým a imidazolovým cyklem

- pevná krystalická látka zásaditého charakteru
- od jeho struktury se odvozují dusíkaté báze, které se podílejí na stavbě DNA a RNA, ***purinové báze:*** **adenin a guanin**

- **Deriváty purinu – kyselina močová**
  - vzniká v organismu odbouráváním purinových bází, v nízké koncentraci je obsažena v krvi a moči savců; u ptáků a plazů se jedná o konečný produkt metabolismu
  - při poruchách metabolismu v lidském organismu dochází k jejímu ukládání ve svalech a kloubech, jedná se o onemocnění zvané **dna**
  - může se vylučovat ve formě krystalů → podílí se na vzniku ledvinových kamenů

- **deriváty purinu kofein** – alkaloid obsažený v kávě, čaji, který stimuluje CNS a povzbuzuje srdeční činnost

- **deriváty purinu – theobromin –**alkaloid s podobnými stimulačními účinky jako kofein, obsahují jej kakaové boby, a tedy i čokoláda

1. Aminy – maturitní otázka z chemie
2. Areny – maturitní otázka
3. Základní pojmy v organické chemii